

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-073271

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

C08L 65/00
B32B 27/00

(21)Application number : 05-098406

(71)Applicant : AGFA GEVAERT AG

(22)Date of filing : 02.04.1993

(72)Inventor : KRAFFT WERNER
JONAS FRIEDRICH DIPL CHEM DR
MUYS BAVO
QUINTENS DIRK

(30)Priority

Priority number : 92 4211461 Priority date : 06.04.1992 Priority country : DE

(54) ANTISTATIC PLASTIC ARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an antistatically treated plastic formed article having antistatic layers with an excellent adhesivity or the like by supporting specific plural layers respectively on the surface to be antistatically treated under the certain conditions.

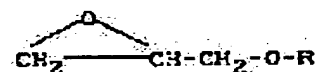
CONSTITUTION: This article comprises at least two layers on the surface to be antistatically treated in which the layer nearer to the plastic surface contains a preparation of a polythiophene that is built up from structural units of formula I [wherein R1 and R2 are each H or a 1-4C alkyl group or together form a (substituted) 1-4C alkylene group, preferably an (alkyl substituted) methylene, a (1-12C alkyl or phenyl substituted) 1,2-ethylene group, 1,3-propylene group or 1,2-cyclo-hexylene group] and a polyanion (for example; polystyrene sulfonic acid), and a farther layer contains a film-forming polymer (for example; cellulose triacetate) and at least one of the two layers contains a silane of formula II [wherein R3 is H or an aliphatic hydrocarbon group of less than 10 carbon atoms, an acyl group of less than 10 carbon atoms; X is R- (wherein R is a 1-20C hydrocarbyl group), a group of formula III-VI; m is 1-3].



I



II



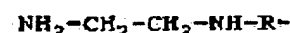
III



IV



V



VI

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3205640

[Date of registration] 29.06.2001

Searching PAJ

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73271

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

| | | | | |
|--------------------------|-------|----------|----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 65/00 | L N Y | 8215-4 J | | |
| B 3 2 B 27/00 | | 7258-4 F | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 15 頁)

| | | | |
|-------------|--------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平5-98406 | (71)出願人 | 390023618 アグファ-ゲヴァルト・アクチエンゲゼル シャフト AGFA-GEVAERT AKTIEN GESELLSCHAFT ドイツ連邦共和国 5090 レーフエルクー ゼン1・バイエルベルク (番地なし) |
| (22)出願日 | 平成5年(1993)4月2日 | (72)発明者 | ベルナー・クラフト ドイツ連邦共和国デー5090レーフエルクー ゼン1・ナウエナーシュトラッセ29 |
| (31)優先権主張番号 | P 4 2 1 1 4 6 1, 6 | (74)代理人 | 弁理士 小田島 平吉 |
| (32)優先日 | 1992年4月6日 | | |
| (33)優先権主張国 | ドイツ(DE) | | |

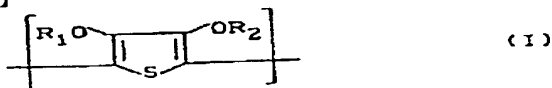
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 帯電防止可塑製品

(57)【要約】

【構成】 可塑性を示す表面により近い層が、式

【化1】



【式中、R₁およびR₂は、所定の基を表す】を有する構造単位から作られているポリチオフェンとポリアニオンとの調製物を含んでおり、遠い方の層がフィルム形成ポリマーを含んでおり、そしてこの2つの層の少なくとも1つが、式

【化2】



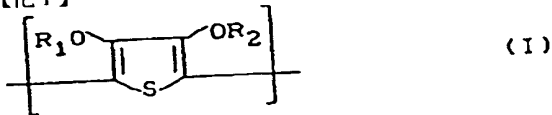
【式中、R₃およびXは、所定の基を表し、mは、1から3である】を有するシランを含んでいるところの、少なくとも2つの層を、帯電防止処理すべき表面の上に支持している帯電防止処理可塑成形品。

【効果】 本発明は、優れた帯電防止特性の他に、非常に良好な層接着性を有する帯電防止処理可塑成形品を提供する。

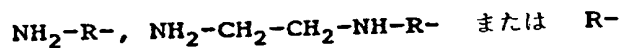
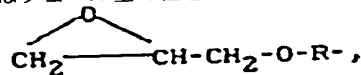
【特許請求の範囲】

【請求項1】 可塑性を示す表面により近い層が、式

【化1】



【式中、 R_1 および R_2 は、互いに独立して、水素または C_1-C_4 -アルキル基を表すか、或は一緒になって、任意に置換されていてもよい C_1-C_4 -アルキレン基、好適にはアルキル基で任意に置換されていてもよいメチレン基、 C_1-C_{12} -アルキルまたはフェニル基で任意に



を表し、 R は、1から20個のC原子を有するヒドロカルビル基を表し、そして m は、1から3である]を有するシランを含んでいるところの、少なくとも2つの層を、帯電防止処理すべき表面の上に支持している帯電防止処理可塑成形品。

【請求項2】 一方の側に請求項1記載の少なくとも2つの層を含んでいることを特徴とする、もう1つの側に少なくとも1種のハロゲン化銀エマルジョン層を含んでいる可塑基材が備わっている写真材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、ポリチオフェン調製物を基とする可塑成形品(plastic formed articles)、例えば写真フィルム支持体のための、接着性を示す帯電防止仕上に関する。

【0002】可塑成形品、特に写真材料用支持体のための帯電防止仕上を行う目的で、ポリアニオン類を含んでいるポリチオフェン類の調製物を用いることは公知である(EP-440,957)。この帯電防止層は、その帯電防止効果は優れているが、接着性の点で欠点を有していることがここに明らかになってきた。

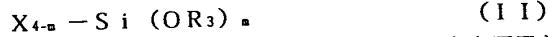
【0003】この帯電防止効果を悪化させることなく上記欠点を取り除くのが本発明の課題であった。

【0004】この課題は、驚くべきことに、可塑性を示す表面により近い層が、式

【0005】

置換されていてもよい1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基、或は1,2-シクロヘキシレン基を形成している]を有する構造単位から作られているポリチオフェンとポリアニオンとの調製物を含んでおり、遠い方の層がフィルム形成ポリマーを含んでおり、そしてこの2つの層の少なくとも1つが、式(1)

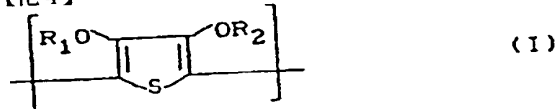
【化2】



【式中、 R_3 は、水素原子、10個未満の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、或は10個未満の炭素原子を有するアシル基を表し、 X は、

【化3】

【化4】



【0006】【式中、 R_1 および R_2 は、互いに独立して、水素または C_1-C_4 -アルキル基を表すか、或は一緒になって、任意に置換されていてもよい C_1-C_4 -アルキレン基、好適にはアルキル基で任意に置換されていてもよいメチレン基、 C_1-C_{12} -アルキルまたはフェニル基で任意に置換されていてもよい1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基、或は1,2-シクロヘキシレン基を形成している]を有する構造単位から作られているポリチオフェンとポリアニオンとの調製物を含んでおり、遠い方の層がフィルム形成ポリマーを含んでおり、そしてこの2つの層の少なくとも1つが、式(1)

【0007】

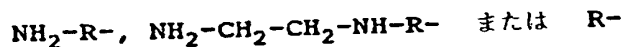
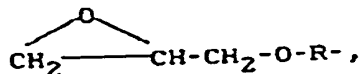
【化5】



【式中、 R_3 は、水素原子、10個未満の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、或は10個未満の炭素原子を有するアシル基を表し、 X は、

【0008】

【化6】



【0009】を表し、Rは、1から20個のC原子を有するヒドロカルビル基を表し、そしてmは、1から3である]を有するシランを含んでいるところの、少なくとも2つの層を、該可塑成形品の、帯電防止処理すべき表面に塗布することによって解決される。

【0010】R₁とR₂が一緒になって生じ得る任意に置換されていてもよいC₁-C₄-アルキレン基の代表として、好適には、α-オレフィン類、例えばエチレン、1-プロペン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンおよびスチレンなどの臭素化で入手可能な1, 2-ジプロモアルカン類から誘導される1, 2-アルキレン基が挙げられ、また1, 2-シクロヘキレン、2, 3-ブチレン、2, 3-ジメチル-2, 3-ブチレンおよび2, 3-ペンチレン基が挙げられる。

【0011】R₁およびR₂に好適な基は、一緒に、メチレン、1, 2-エチレンおよび1, 3-プロピレン基であり、1, 2-エチレン基が特に好適である。

【0012】該ポリチオフェンのためのポリアニオン類として、ポリマー状カルボン酸、例えばポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸またはポリマレイン酸など、並びにポリマー状スルホン酸、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリビニルスルホン酸などのアニオン類を用いることが可能である。これらのポリカルボン酸およびポリスルホン酸類はまた、ビニルカルボン酸およびビニルスルホン酸と他の重合可能モノマー類、例えばアクリル酸エステルおよびスチレンなどとのコポリマー類であってもよい。

【0013】これらのポリアニオンを与えるポリ酸類の分子量は、好適には1000から2,000,000、特に20,000から200,000である。ポリ酸類またはそれらのアルカリ塩類は、市販されている、例えばポリスチレンスルホン酸類およびポリアクリル酸類であるか、或は公知方法によって製造され得る(例えば、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2 (1987) 参照)。

【0014】本発明に従う調製物のポリチオフェン類およびポリアニオン類からの形成に必要な遊離ポリ酸の代わりに、これらのポリ酸と相当する量のモノ酸のアルカリ塩混合物も使用できる。

【0015】これらの調製物は、真の溶液、コロイド状の溶液、或は細かく分割した分散液であってもよい。

【0016】これらの調製物の製造はE P-A-O 440 957に記述されている。

【0017】これらのポリチオフェン調製物のための溶媒として、水の他に、他のプロトン性溶媒、例えば低級アルコール類、例えばメタノール、エタノールおよびイソプロパノールなど、並びに水と低級アルコール類および水混和性を示す他の有機溶媒、例えばアセトンなどとの混合物も可能である。

【0018】これらのポリチオフェン調製物は、更に、アニオン系、カチオン系またはノニオン系界面活性剤を含んでもよい。これらの薬剤は、該ポリチオフェン調製物の製造以前、製造中、或は製造後に添加されてもよい。これらの界面活性剤は、該ポリチオフェン調製物の全固体を基準にして0から20重量%の量で添加される。好適な薬剤は、アルキルフェノールポリグリコールエーテルであり、例えば4モルのエチレンオキシドと1モルのノニルフェノールとの付加生成物である。

【0019】これらの可塑成形品およびフィルムの帯電防止処理では、例えばディップコーティング、キャストイング、噴霧、グラビア印刷、ナイフコーティング、延展などによる公知方法を用いて、該ポリチオフェン調製物をそれらに塗布することができる。溶媒、例えば水などを除去した後直ちに、大気中の水分とは関係なく、該ポリチオフェンから、その処理された支持体の上に存在している帯電防止層が生じる。

【0020】良好な接着性と耐引っかき性を示すコーティング物を得る目的で、該ポリチオフェン塩調製物に加えて、水の中に懸濁可能か或は溶解可能なポリマー状結合剤、例えばポリビニルアルコールまたはポリ酢酸ビニル分散剤もまた添加可能である。

【0021】酸に敏感な可塑成形品を用いる場合、そして塗布で用いる装置を保護する目的で、その可塑性を示す支持体に塗布するに先立って、アルカリまたはアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニアまたはアミン類を添加することにより、本発明に従うポリチオフェン塩調製物中の過剰な遊離酸基を中和するのが有利であり得る。

【0022】帯電防止処理すべき可塑成形品およびフィルムに本発明に従うポリチオフェン分散液を塗布した層の、乾燥後の厚さは、この成形品の所望伝導率およびこ

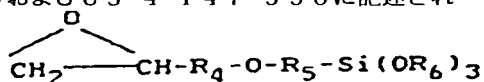
のコーティング物の所望透明性に応じて、0.001から100 μm 、好適には0.001から0.5 μm である。

【0023】これらの溶液を塗布した後、単に室温で蒸発させることによって溶媒を除去することが可能である。しかしながら、より高い加工速度を得るためには、上昇させた温度、例えば20から150 $^{\circ}\text{C}$ 、好適には40から100 $^{\circ}\text{C}$ の温度で溶媒を除去するのがより有利である。

【0024】該ポリチオフェン分散液は、酸基（塩）、例えば $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ または $-\text{PO}_3^{2-}$ などを有するポリマーラテックスまたはポリマー分散液の存在下で調製され得る。これらの酸基の含有量は、好適には、この分散液の十分な安定性を保証する目的で2重量%以上である。これらの分散液が有する粒子の大きさは、5nmから1 μm の範囲、好適には5から100nmの範囲である。

【0025】この目的に適切なポリマー類は、例えばDE-A 25 41 230、DE-A 25 41 274、DE-A 28 35 856、EP-A-0 014 921、EP-A-0 069 671、EP-A-0 130 115およびUS-A-4 291 113に記述されている。

【0026】これらの分散液もしくはラテックスは、線状、分枝もしくは架橋ポリマー類から成っていてもよい。高い含有量の酸基を有する架橋ポリマーラテックスは水中で膨潤性を示し、ミクロゲルと表示される。上記ミクロゲルは、例えばUS 4301 240、US 4677 050およびUS 4 147 550に記述され



【0033】【式中、 R_4 および R_5 は、互いに独立して、1から4個の炭素原子を有するアルキレン基を表し、そして R_6 は、水素原子を表すか、或は1から10個の炭素原子を有するアルキル基を表す】に相当している。

【0034】これらのシラン類は、該ポリチオフェン調製物が有する固体に対して1から300重量%、好適には10から100重量%の量で、該2つの層の1つか或は両方の層に添加される。

【0035】好適には、その遠い方の層に、少なくとも40重量%のシランを添加する。

【0036】その遠い方の層の適切なフィルム形成ポリマー材料は、例えばセルロース誘導体、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、メチルセルロースまたはエチルセルロース、特に二酢酸セルロースである。

【0037】また適切なものは、ポリアクリレート類、ポリ（メタアクリル酸メチル）類、ポリウレタン類、イ

ている。

【0027】本発明に従って帯電防止的に、即ち電気伝導的に処理される基質として、予め成形した有機プラスチック製品、特にポリカーボネート類、ポリアミド類、ポリエチレン類、ポリプロピレン類、ポリ塩化ビニル、ポリエステル類、酢酸セルロースおよびセルロースが挙げられるが、無機材料、例えばガラスまたは酸化アルミニウムおよび／または二酸化ケイ素から作られたセラミック材料もまた、本発明に従う方法で帯電防止処理され得る。

【0028】本発明に従うポリチオフェン分散液はまた、加熱シール可能なフィルム、例えばDE-A-38 38 652に記述されている如きフィルムの帯電防止処理、および磁気記録材料の帯電防止処理を行う目的でも用いられ得る。

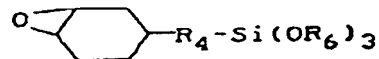
【0029】本発明に従って入手可能なコーティング物は、それらが示す透明性のため、好適には黒色層の形態、即ちハロゲン化銀エマルジョン層から遠く離れているフィルムベースの側に塗布されている層の状態で、写真材料、特にフィルム、例えば白黒、カラーネガおよびスライド用フィルムを帯電防止処理するに特に適切である。

【0030】該ポリチオフェン分散液は、好適には、0.001から0.3 g/m^2 、好ましくは1 m^2 当たり0.001から0.03 g の固体量で塗布される。

【0031】好適なシラン類は、式

【0032】

【化7】



オン照射で硬化可能なラッカーシステム、ポリスチレン、或は基礎的なモノマー類のコポリマー類である。

【0038】その遠い方の層に、更に一層の物質、例えば滑剤、例えばポリエチレン分散液、展着剤、例えばポリアクリレートビードまたは微粉碎した無機顔料などを添加してもよい。

【0039】この遠い方の層は、有機溶媒、例えばアルコール類、ケトン類、炭化水素または塩素置換炭化水素などの溶液としてか、或は水溶液もしくは分散液の形態で塗布される。

【0040】水および／または有機溶媒の溶媒混合物も使用できる。

【0041】該フィルム形成有機ポリマーは、好適には0.001から2 g/m^2 、特に0.1から1 g/m^2 の量で用いられる。

【0042】

【実施例】

実施例1

裏面に帯電防止保護コーティング物を塗布した後、接着層と一緒に表面に与えられている、厚さが $125\mu\text{m}$ の透明なトリアセート支持体に関して、下記の実施例に従い、下記の組成を有する感光性多層構造物を該表面上にキャストニングする。

【0043】量に関するデータは各場合共 1m^2 に対して表されており、ハロゲン化銀の塗布は AgNO_3 の当量に相当しており、そして全てのハロゲン化銀エマルジョンは、 100g の AgNO_3 当たり 0.1g の4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラアザ 10

インデンで安定化されている。

【0044】層構造：(表面)

第一層：(ハレーション防止層)

- 0.2gのコロイド状黒色銀
- 1.2gのゼラチン
- 0.1gのUV吸収剤UV1
- 0.2gのUV吸収剤UV2
- 0.02gのトリクレジルホスフェート
- 0.03gのフタル酸ジブチル

第二層：(ミクレート (micrate) 中間層) 20

- 0.25gの AgNO_3 [ミクレート- $\text{Ag}(\text{Br}, \text{I})$ の]
- エマルジョン：平均粒子直径= $0.07\mu\text{m}$ 、0.5モル%のヨウ化物

- 1.0gのゼラチン
- 0.05gの着色したカプラーRM1
- 0.10gのトリクレジルホスフェート

第三層：(低感度の赤色感光層)

- 2.2gの AgNO_3 、4モル%のヨウ化物、平均粒子直径 $0.45\mu\text{m}$ 、赤色感光
- 2.0gのゼラチン
- 0.6gの無色青-緑色カプラーC1
- [トリクレジルホスフェート (TCP) 0.5g中に乳化]

- 50mgの着色した青-緑色カプラーRM1、および
- 30mgのDIRカプラーDIR1
- [20mgのTCP中に乳化]

第四層：(高感度の赤色感光層)

- 2.8gの AgNO_3 、8.5モル%のヨウ化物、平均粒子直径 $0.8\mu\text{m}$ 、赤色感光
- 1.8gのゼラチン
- 0.15gの無色青-緑色カプラーC2
- [フタル酸ジブチル (DBP) 0.15gで乳化]

第五層：(分離層)

- 0.7gのゼラチン
- 0.2gの2, 5-ジイソオクチルヒドロキノン
- [0.15gのDBPで乳化]

第六層：(低感度の緑色感光層)

- 1.8gの AgNO_3
- [スペクトルの緑感光 $\text{Ag}(\text{Br}, \text{I})$ エマルジョン 50

の] 4.5モル%のヨウ化物、および平均粒子直径 $0.4\mu\text{m}$ 、緑色感光

- 1.6gのゼラチン
- 0.6gの紫色カプラーM1
- 50mgのマスキングカプラーYM1
- [50mgのTCPで乳化]
- 30mgのDIRカプラーDIR2
- [20mgのDBP中に乳化]
- 30mgのDIRカプラーDIR3
- [60mgのTCP中に乳化]

第七層：(高感度の緑色感光層)

- 2.2gの AgNO_3
- 7モル%のヨウ化物、および平均粒子直径 $0.7\mu\text{m}$ 、緑色感光

- 1.4gのゼラチン

- 0.15gの紫色カプラーM2

- [0.45gのTCPで乳化]
- 30mgのマスキングカプラー [第六層に従う]
- [30mgのTCPで乳化]

第八層：(分離層)

- 0.5gのゼラチン
- 0.1gの2, 5-ジイソオクチルヒドロキノン
- [0.08gのDBPで乳化]

第九層：(黄色フィルター層)

- 0.2gの Ag (コロイド状黄色銀ゾル)
- 0.9gのゼラチン
- 0.2gの2, 5-ジイソオクチルヒドロキノン
- [0.16gのDBPで乳化]

第十層：(低感度の青色感光層)

- 0.6gの AgNO_3 30
- 4.9モル%のヨウ化物、および平均粒子直径 $0.45\mu\text{m}$ 、青色感光
- 0.85gのゼラチン
- 0.7gの黄色カプラーY1
- [0.7gのTCPで乳化]
- 0.5gのDIRカプラーDIR3
- [0.5gのTCPで乳化]

第十一層：(高感度の青色感光層)

- 1.0gの AgNO_3 40
- 9.0モル%のヨウ化物、および平均粒子直径 $0.9\mu\text{m}$ 、青色感光
- 0.85gのゼラチン
- 0.3gの黄色カプラー [第十層に従う]
- [0.3gのTCPで乳化]

第十二層：(抗摩耗および硬化層)

- 0.5gの AgNO_3 [ミクレート- $\text{Ag}(\text{Br}, \text{I})$ の]

エマルジョンの平均粒子直径 $0.07\mu\text{m}$ 、0.5モル%のヨウ化物

- 1.2gのゼラチン 50

0. 4 g の硬化剤

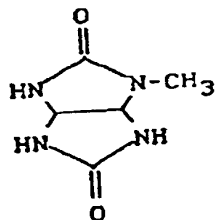
[式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}-\text{CH}_2)_2$
一の]

1. 0 g のホルムアルデヒドトラップ

[式

【0045】

【化8】



【0046】を有する]

このカラー構造物の最終層厚（乾燥）は $24\text{ }\mu\text{m}$ である。

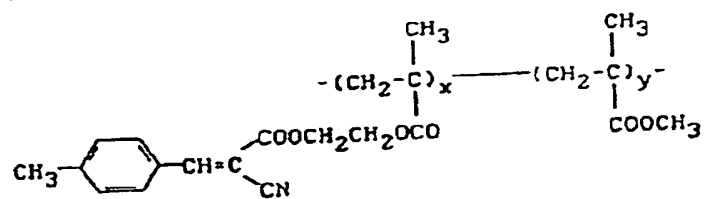
【0047】

【化9】

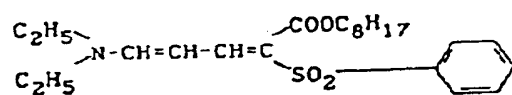
11

12

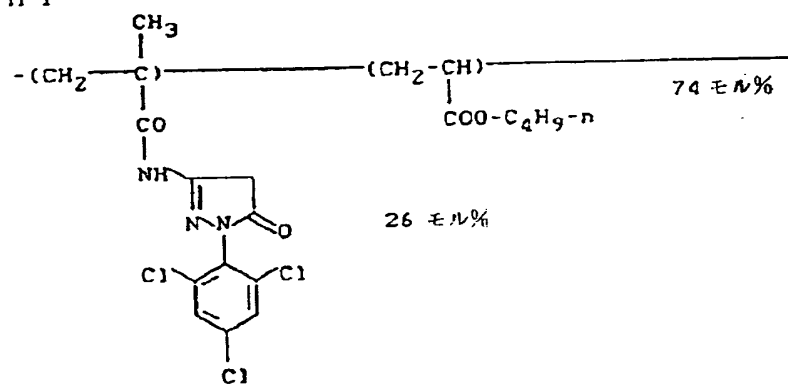
UV-1

重量比 $x:y = 7:3$

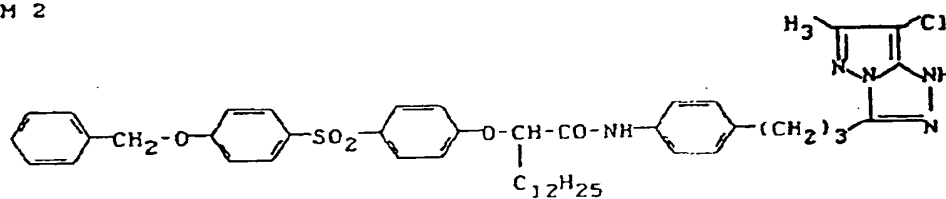
UV-2



M 1



M 2



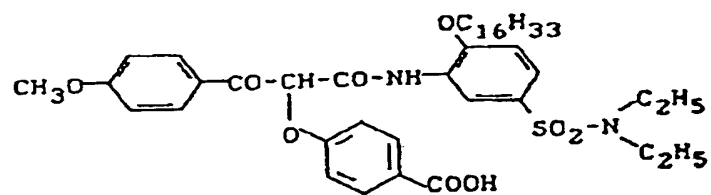
【0048】

40 【化10】

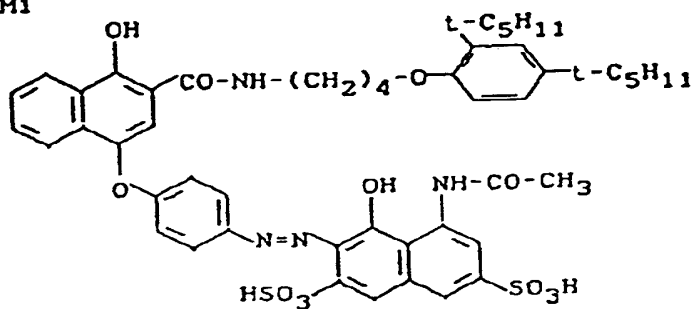
13

14

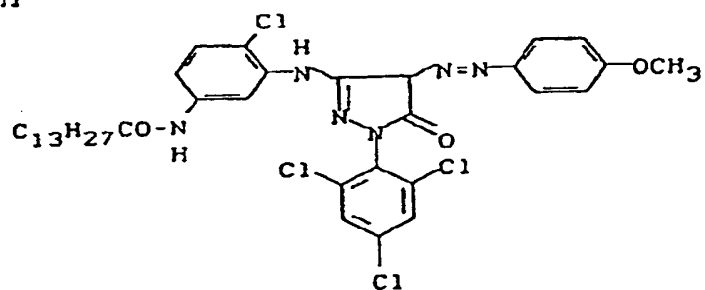
Y1



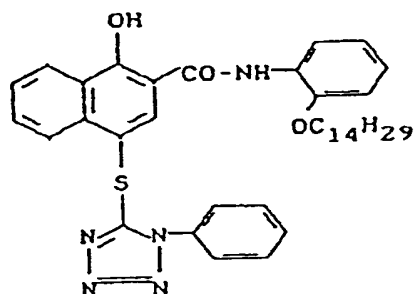
RM1



YM1



DIR 1



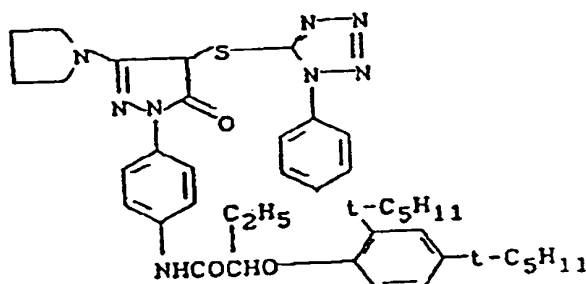
【0049】

【化11】

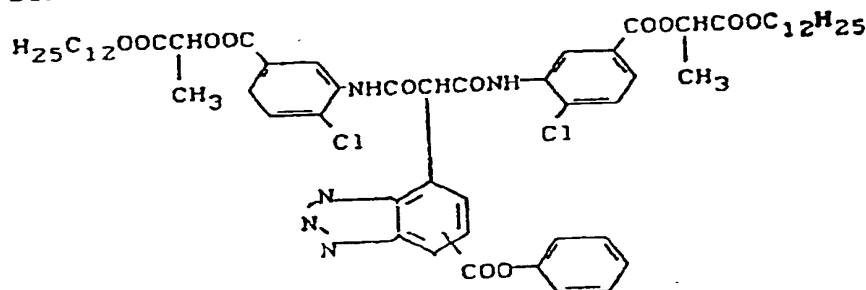
15

16

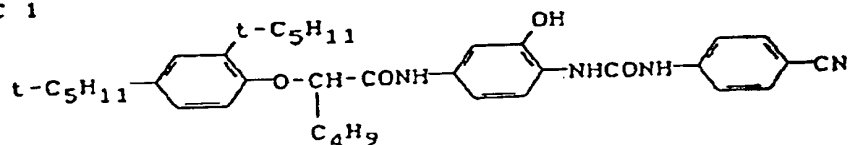
DIR 2



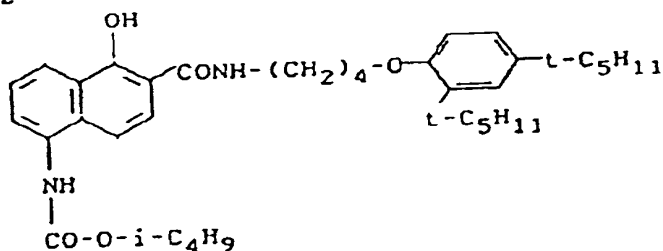
DIR 3



C 1



C 2



【0050】3, 4-ポリエチレンジオキシチオフエン
-ポリスチレン-スルホネート溶液1 (PEDT/PSS
S-1) の製造

1100mLの脱イオン水中20gのポリスチレンスル
ホン酸 (Mn40,000)、5.6gの3, 4-エチ
レンジオキシチオフエン、2.7gの過二硫酸カリウム
(=10ミリモル) および25mgの硫酸鉄 (III)
から成る溶液の中に攪拌しながら室温で24時間空気を
通す。次に、この青色溶液を濾布で濾過したが、これは
2.1重量%の固体含有量を有している。

【0051】ポリチオフエン-ポリスチレンスルホネ
ート溶液2 (PEDT/PSS 2) の製造

966mLの脱イオン水中20gのポリスチレンスル

ン酸 (Mn40,000)、5.6gの3, 4-エチ
レンジオキシチオフエン、8.1gの過二硫酸カリウム
(30ミリモル) および50mgの硫酸鉄 (III)
(鉄含有量22重量%) から成る溶液を、室温で24時
間攪拌する。固体含有量が3.2重量%の青色3, 4-
ポリエチレンジオキシチオフエン水溶液が得られる。

【0052】イオン交換を用いた脱塩

500mLの上記PEDT/PSS溶液2を250mL
の水で希釈する。40gの弱塩基性イオン交換体および
40gの強酸性イオン交換体を添加した後、この溶液を
室温で8時間攪拌する。次に、このイオン交換体を濾別
することで、固体含有量が1.6重量%の脱塩PEDT
/PSS溶液が得られる。この溶液はまだ0.4g/L

40

50

のカリウムイオンと5mg/Lの硫酸塩イオンを含んでいる、即ち該イオン交換体はカリウムイオンの量を74%減少させており、そして硫酸塩イオンの量を99%減少させていた。

【0053】帯電防止層1-4の製造

表1に従い、PEDT/PSS溶液1および2と適当量の水、メタノール、アセトンおよび必要ならばシランとを混合することによって、上記帯電防止溶液を混合した後、この溶液を、折り畳んだフィルターを通して濾過し、ウォッシュオンロール (wash-on roll) を用いて、ディップパン (dip pan) から塗布することで、基質になっていない (unsubstrated) 三酢酸セルロース支持体を生じさせた後、6

表 1

| 帯電防止層 | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------|----------------------|--|------|------|----|------|------|
| PEDT/PSS 溶液 1 | [ml] | | 14.3 | 14.3 | - | - | - |
| PEDT/PSS 溶液 2 | [ml] | | - | - | 20 | 9.3 | 4.7 |
| 水 | [ml] | | 10.7 | 10.7 | 5 | 15.7 | 18.3 |
| メタノール | [ml] | | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| アセトン | [ml] | | 65 | 62 | 65 | 65 | 58 |
| エポキシシラン (アセトン中1重量%) | [ml] | | - | 3 | - | - | 7 |
| 浸潤塗布率 | [ml/m ²] | | 65 | 25 | 25 | 25 | 25 |

【0056】

【表2】

表 2

| カバ ー 層 | | 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------------|----------------------|-----|-----|-----|
| 二酢酸セルロース (アセトン中10重量%) | [ml] | 20 | 20 | 20 |
| アセトン | [ml] | 630 | 610 | 530 |
| メタノール | [ml] | 330 | 330 | 330 |
| 水 | [ml] | 17 | 17 | 17 |
| エポキシシラン (アセトン中1重量%) | [ml] | - | 20 | 100 |
| ポリエチレン分散液 (H ₂ O中5重量%) | [ml] | 3 | 3 | 3 |
| 浸潤塗布率 | [ml/m ²] | 15 | 15 | 15 |

【0057】

【表3】

表 3

| 試験 | PEDT/PSS 溶 液 | 帯電防止 溶液の固体 [g/100ml] | 帯電 防止層 | カバ ー 層 | 添加したシラン(重量%) | | 伝導率 Ω/\square (50%のRH) | | 腐 剥 離 [%] |
|----|-----------------|----------------------------|-----------|--------------|--------------|---------------|----------------------------------|-----------------|--------------|
| | | | | | 帯電防 止層中 | カバ ー 層中 | 処理無し | 処理した | |
| 1 | 1 | 0.3 | 1 | 1 | 0 | 0 | 6×10^6 | 5×10^6 | 10-15 |
| 2 | 1 | 0.3 | 1 | 2 | 0 | 10 | 4×10^6 | 6×10^7 | 1 |
| 3 | 1 | 0.3 | 1 | 3 | 0 | 50 | 2×10^6 | 8×10^7 | 0 |
| 4 | 2 | 0.14 | 5 | 3 | 100 | 50 | 2×10^7 | | 1 |
| 5 | 1 | 0.3 | 2 | 2 | 10 | 10 | 7×10^6 | 7×10^7 | 10 |
| 6 | 2 | 0.3 | 3 | 1 | 0 | 0 | $< 10^6$ | $< 10^{11}$ | 100 |
| 7 | 2 | 0.3 | 3 | 3 | 0 | 50 | $< 10^6$ | $< 10^6$ | 10 |
| 8 | 2 | 0.14 | 4 | 1 | 0 | 0 | $< 10^6$ | 3×10^6 | 5-10 |
| 9 | 2 | 0.14 | 4 | 3 | 0 | 50 | $< 10^6$ | 1×10^6 | 0 |

重量%で表す添加シランは、関係している層の固体に対してである。

【0058】表3に挙げる配列に従って該帯電防止層1-5と該カバー層1-3を組み合わせる場合、下記が観察される：該カバー層にシランを添加すると、この層の接着性が大きく上昇し、そして適量を添加した場合、層剥離がゼロにまで減少する（表3、試験3および9を参照）。同時に、この層が有する伝導率はまた処理後も残存している。他方、該カバー層ではなく該帯電防止層のみに該シランを添加すると、この層の接着性が悪化する、即ち層剥離が増大する（表3、試験1および2に比較した試験4）。更に該カバー層にも該シランを添加すると、この層の接着性が再び一度に改良されることが観

察される（表3、試験5）。

【0059】実施例2

トリアセートの代わりにPET支持体を用いる場合、接着性を示すPEDT/PSS層を得る目的で下記の溶液を用いた：

ポリチオフェン-ポリスチレンスルホネート溶液（PEDT-PSS 3）の製造

全溶液が1リットルになるような量の脱イオン水中、20gのポリスチレンスルホン酸（ $M_n = 40,000$ ）、5.6gの3,4-エチレンジオキシチオフェン、13gの過二硫酸カリウムおよび100mgの硫酸

鉄(III)(9H₂O)から成る溶液を、室温で24時間攪拌する。固体含有量が3.8重量%の青色3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン水溶液が得られる。

【0060】イオン交換を用いた脱塩(PEDT/PSS 4)

1000mLの上記PEDT/PSS溶液を100mLの水で希釈する。100gの弱塩基性イオン交換体および100gの強酸性イオン交換体を添加した後、この溶液を室温で6時間攪拌する。その後、このイオン交換体を濾別することで、固体含有量が1.28重量%の脱塩PEDT/PSS溶液が得られる。この溶液はまだ1リットル当たり0.4gのカリウムイオンのみを含んでおり、実質的に硫酸塩イオンを含んでいない。

【0061】帯電防止層6-9の製造

表4

| 帯電防止層 | 乾燥フィルム厚 (mg/m ²) | | |
|-------|------------------------------|-----|-----|
| | PEDT/PSS | シラン | 重量% |
| 6 | 20 | — | 0 |
| 7 | 20 | 2.5 | 11 |
| 8 | 20 | 5 | 20 |
| 9 | 20 | 10 | 33 |

重量%で表したシラン値は、該層の固体に対してである。

【0065】該帯電防止層溶液6-9に平行して、表5に挙げるカバー層溶液4-6を調製する。これらは、80/20のアセトン/メトキシプロパノール中のポリ(メタアクリル酸メチル)溶液から成っており、0.5g/m²の乾燥フィルム厚で塗布する。これらは更に、表5に従う種々の量のグリシドキシプロピルトリメトキシシランを含んでいる。

【0066】浸潤塗布率：20mL/m²

キャスト速度：8m/分

乾燥温度：120℃

【0067】

【表5】

表5

| カバー層 | 乾燥フィルム厚 (mg/m ²) | |
|------|------------------------------|-----|
| | PMMA | シラン |
| 4 | 500 | — |
| 5 | 500 | 50 |
| 6 | 500 | 250 |

表6に従って、該帯電防止層6-9と該カバー層4-6

430gの上記PEDT/PSS-4溶液と5070mLの水とを混合する。この溶液を、副次的に分割した後、表4に従い、この溶液の一部にグリシドキシプロピルトリメトキシシランを添加する。

【0062】次に、塩化ビニリデン/メタアクリレート/イタコン酸のターポリマーラテックスとコロイド状サリチル酸とから成る表面積が100m²/gの接着層が備わっているポリエチレンテレフタレート支持体(PET)に、表4に従い、上記溶液の一部を塗布する。

【0063】浸潤塗布率：20mL/m²

キャスト速度：10m/分

乾燥温度：100℃

【0064】

【表4】

を組み合わせる場合、下記が観察される：該帯電防止層のみに該エポキシシランを添加すると、カバー層が付いていない帯電防止層の層接着性のみが改良される。

【0068】該カバー層のみに該エポキシシランを添加すると、該帯電防止層に対するこのカバー層の接着性が改良される。

【0069】該帯電防止層とカバー層にエポキシシランを添加したときの、帯電防止層とカバー層の浸潤接着性は良好である。

【0070】以下の表6中、

A. L. = 帯電防止層

C. L. = カバー層

Ω/□ = 抵抗/平方

τ = 放電時間

である。

【0071】放電時間が短ければ短い程、関連したサンプルの帯電防止特性が良好になる。

【0072】

【表6】

表 6

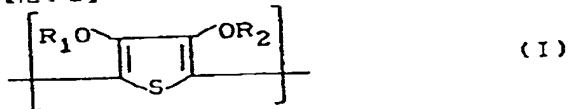
| 試験 | A.L. | C.L. | 添加シラン (%) | | 伝導率 (30%のRH、処理無し) | | 浸潤接着性 0=非常に良好 4=悪い |
|----|------|------|-----------|------|---|---------------|--------------------------|
| | | | A.L. | C.L. | LW(Ω/\square) $\times 10^8$ | τ (msec) | |
| 1 | 5 | - | 0 | - | 1 | 0.09 | 4 |
| 2 | 6 | - | 11 | - | 2 | 0.15 | 4 |
| 3 | 7 | - | 20 | - | 4 | 0.40 | 3 |
| 4 | 8 | - | 33 | - | 10 | 0.40 | 0 |
| 5 | 5 | 4 | 0 | 0 | 50 | 0.70 | 4 |
| 6 | 5 | 5 | 0 | 10 | 130 | 0.70 | 3 |
| 7 | 5 | 6 | 0 | 50 | 48 | 0.10 | 2 |
| 8 | 6 | 4 | 11 | 0 | 100 | 0.30 | 4 |
| 9 | 6 | 5 | 11 | 10 | 180 | 0.60 | 1 |
| 10 | 6 | 6 | 11 | 50 | 140 | 0.20 | 1 |
| 11 | 7 | 4 | 20 | 0 | 59 | 0.50 | 4 |
| 12 | 7 | 5 | 20 | 10 | 280 | 0.40 | 0 |
| 13 | 7 | 6 | 20 | 50 | 150 | 0.40 | 0 |
| 14 | 8 | 4 | 33 | 0 | 190 | 0.40 | 4 |
| 15 | 8 | 5 | 33 | 10 | 230 | 0.90 | 0 |
| 16 | 8 | 6 | 33 | 50 | 720 | 0.40 | 0 |

【0073】本発明の特徴および態様は以下の通りである。

【0074】1. 可塑性を示す表面により近い層が、式

【0075】

【化12】



【0076】〔式中、 R_1 および R_2 は、互いに独立して、水素または C_1-C_4 -アルキル基を表すか、或は一緒になって、任意に置換されていてもよい C_1-C_4 -アルキレン基、好適にはアルキル基で任意に置換されていてもよいメチレン基、 C_1-C_{12} -アルキルまたはフェニル基で任意に置換されていてもよい1, 2-エチレン

基、1, 3-プロピレン基、或は1, 2-シクロヘキレン基を形成している〕を有する構造単位から作られているポリチオフェンとポリアニオンとの調製物を含んでおり、遠い方の層がフィルム形成ポリマーを含んでおり、そしてこの2つの層の少なくとも1つが、式 (I)

【0077】

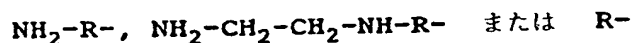
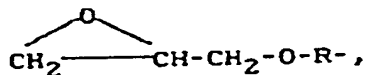
【化13】

$X_{4-n} - Si(OR_3)_n \quad (II)$

〔式中、 R_3 は、水素原子、10個未満の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、或は10個未満の炭素原子を有するアシル基を表し、 X は、

【0078】

【化14】

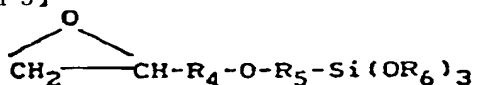


【0079】を表し、Rは、1から20個のC原子を有するヒドロカルビル基を表し、そしてmは、1から3である]を有するシランを含んでいるところの、少なくとも2つの層を、帯電防止処理すべき表面の上に支持している帯電防止処理可塑成形品。

【0080】2. 該エポキシシランが、式

【0081】

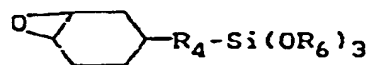
【化15】



【0082】および

【0083】

【化16】



【0084】[式中、R₄およびR₅は、互いに独立して、1から4個の炭素原子を有するアルキレン基を表し、そしてR₆は、水素原子を表すか、或は1から10個の炭素原子を有するアルキル基を表す]の1つを有することを特徴とする、第1項記載の可塑成形品。

【0085】3. 一方の側に第1項記載の少なくとも2つの層を含んでいることを特徴とする、もう1つの側に少なくとも1種のハロゲン化銀エマルジョン層を含んでいる可塑基材が備わっている写真材料。

【0086】4. 該可塑基材が透明な三酢酸セルロースまたはポリエステルフィルムであることを特徴とする、第3項記載の写真材料。

フロントページの続き

(72)発明者 フリードリヒ・ヨナス
ドイツ連邦共和国デー5100アーヘン・クル
ゲンオーフェン15

(72)発明者 バボ・ムイス
ベルギー・ビー-2640モルツエル・マール
デリトイストラート32
(72)発明者 デイルク・クインテンス
ベルギー・ビー-2500リール・ニューボー
ルトストラート22ツエー